

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-125748

(43)Date of publication of application : 02.10.1981

(51)Int.Cl.

G03G 5/14

G03G 5/04

G03G 5/07

G03G 5/08

(21)Application number : 55-028584

(71)Applicant : MITA IND CO LTD

(22)Date of filing : 08.03.1980

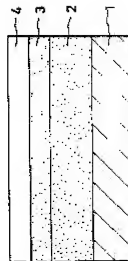
(72)Inventor : INOUE HIDEKAZU  
SHIMIZU ISAMU

## (54) LAMINATED PHOTORECEPTOR

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To improve sensitivity and surface charge potential by providing an undercoating layer of a specific amount ratio of a resin binder and ZnO on a conductive substrate, an intermediate layer of a specific amount ratio of a polyvinyl carbazole type photoconductor (PVK) and ZnO and a top coating layer of PVK on a conductive substrate.

**CONSTITUTION:** An undercoating layer 2 consisting of the composition of a resin binder having substantially no photoconductivity, and photoconductive ZnO of 1W20pts.wt. based on the weight of the binder, an intermediate layer 3 of the composition of PVK and the photoconductive ZnO of 1W20pts.wt. based on the weight of PVK which is adsorbed on its surface with a dye sensitizer of 0.05W1pt.wt. based on 100pts.wt. ZnO, and a top coating layer 4 consisting of PVK are provided on a conductive substrate 1. The layer 2 is formed to  $\geq 2\mu$ , more preferably about  $13W30\mu$  thickness, the layer 3 to  $\leq 10\mu$ , more preferably about  $0.1W2\mu$ , and the layer 4 to about  $1W3\mu$ . By the provision of the layer 3 in this way, the saturation surface charge potential of the layer 4 is improved considerably and the sensitivity is improved as well.



## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—125748

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

G 03 G  
5/14  
5/04  
5/07  
5/08

識別記号

1 0 1  
1 1 2  
1 0 2  
1 0 2

庁内整理番号

7381—2H  
6773—2H  
6773—2H  
6773—2H

⑭ 公開 昭和56年(1981)10月2日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 積層感光体

⑯ 発明者 清水勇

横浜市緑区藤が丘2の41の21東  
工大宿舍503号

⑰ 特 願 昭55—28584

⑱ 出 願 昭55(1980)3月8日

⑲ 出 願 人 三田工業株式会社

⑳ 発 明 者 井上英一

大阪市東区玉造1丁目2番28号

東京都世田谷区南島山5—34—

㉑ 代 理 人 弁理士 鈴木郁男

16

## 明 細 書

## 1. [ 発明の名称 ]

積層感光体

## 2. [ 特許請求の範囲 ]

(1) 導電性基質上に、実質上光導電性を有しない樹脂バインダーと該バインダー当り1乃至20重量倍の光導電性酸化亜鉛との組成物から成る下塗層、ポリビニルカルbazool系光導電体と該光導電体当り1乃至20重量倍の光導電性酸化亜鉛との組成物から成る中間層、及びポリビニルカルbazool系光導電体から成る上塗層を設けたことを特徴とする電子写真用積層感光体。

(2) 前記中間層用の光導電性酸化亜鉛粒子はその表面に吸着された色素増感剤を有し、且つ可視領域の光線に増感された感度を有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の感光体。

(3) 前記色素増感剤は光導電性酸化亜鉛100重量部当り0.05乃至1重量部の量で存在する特許請求の範囲第2項記載の感光体。

(4) 前記下塗層層は2μm以上の厚み、前記中間

層は10μm以下の厚みを有する特許請求の範囲第1項記載の感光体。

## 3. [ 発明の詳細な説明 ]

本発明は電子写真用積層感光体に関するもので、より詳細には若しくは高い感度と高い初期帯電電位との組合せを有する電子写真用積層感光体に関する。

ポリビニルカルbazoolの如き有機高分子光導電体は、透明性、可塑性、造膜性等の感光層としての適ましい性質を有するにもかかわらず、商業的な電子写真用写像の用途に供する場合には感度が低く、これらの目的に十分満足されるものではなかつた。

ポリビニルカルbazool（以下単にPVBと呼ぶことがある）を、積層感光体の素材として使用することにより感度を向上させることも既に提案されており、かかる提案の代表的なものとして、導電性基質上に、ポリビニルカルbazoolと光導電性酸化亜鉛との組成物を下塗層として設け、この上にポリビニルカルbazoolの上塗層を設

けたものが知られている。

この積層感光板は、 $PVK$ 単体の感光板や、 $PVK$ と酸化亜鉛との組成物から成る感光板に比してかなり改善された感度を示すとしても、濃度及びコントラストの高い画像を形成させるという目的には未だ十分満足し得るものではなかつた。即ち、この積層感光板は、コロナ放電等による荷電行程において感光板の表面飽和電位が高々200ボルト程度に達するにすぎず、濃度及びコントラストの高い野電画像を形成させることが困難である。

本発明者等は、 $PVK$ 感光層と導電性基質との間に、樹脂バインダーと酸化亜鉛とを特定の量比で含む下塗り層と、 $PVK$ と酸化亜鉛とを特定の量比で含む中間層とを介在させるときには、この感光板の飽和帯電表面電位を著しく高いレベルに向上させながら、しかも感度を著しく向上させ得ることを見出した。

即ち、本発明によれば、導電性基質上に、実質上光導電性を有しない樹脂バインダーと該バインダー当り1乃至20重量部の光導電性酸化亜鉛と

バインダーを下塗り層2及び酸化亜鉛- $PVK$ を中間層3として、 $PVK$ 表面層4と導電性基質1との間に介在させると、後述する例に示す通り、飽和帯電表面電位が前述した2層感光板のそれに比して2倍以上、特に8倍以上に向上し、しかも感度も約1μsecのオーダーに向上するのである。

本発明の感光板において、前述した酸化亜鉛- $PVK$ 中間層3が感光に際してキャリア（電荷）発生層として作用し、一方前記 $PVK$ 表面層4が飽和帯電層として作用する点に、公知の積層感光板と同様であるが、酸化亜鉛-バインダー下塗り層4が、感光層表面の荷電時にブロッキング層として作用することから従来の感光板との顕著な相違点である。

この感光板の下塗り層においては、実質上光導電性を有しない樹脂をバインダーとして使用することが重要であり、このバインダー当り1乃至20重量倍、特に4乃至10重量倍、最も好適には5乃至7重量倍の酸化亜鉛を組合せることも重

の組成物から成る下塗り層、ポリビニルカルbazール系光導電体と感光導電体当り1乃至20重量倍の光導電性酸化亜鉛との組成物から成る中間層、及びポリビニルカルbazール系光導電体から成る上塗り層を設けたことを特徴とする電子写真用積層感光板が提供される。

本発明の積層感光板は、第1図に示す通り、導電性基質1、この基質上に設けられた酸化亜鉛-バインダーの下塗り層2、この下塗り層上の酸化亜鉛- $PVK$ の中間層3及びこの中間層上の $PVK$ 上塗り層4から成っている。

本発明の重要な特徴は、 $PVK$ 表面層4の下に、酸化亜鉛-バインダーの下塗り層2及び酸化亜鉛- $PVK$ の中間層3の組合せを設ける点に存する。 $PVK$ 感光層は単独では高い飽和帯電表面電位を示すが、既に前述した通り、この感光層を、酸化亜鉛- $PVK$ の感光層或いは酸化亜鉛-バインダーの感光層と組合せるときには、何れの組合せにも飽和帯電表面電位の著しい低下が認められるのである。これに対して、本発明に従い、酸化亜鉛-

要である。即ち、前記樹脂バインダーに上述した量の酸化亜鉛を分散させることにより、飽和帯電表面電位の増加と感度の著しい向上とがもたらされる。

また、感光板の中間層においては、ポリビニルカルbazール系光導電体をバインダーとして使用し、この光導電体当り1乃至20重量倍、特に2乃至10重量倍、最も好適には5乃至8重量倍の酸化亜鉛を組合せることも重要である。この場合にもやはり、 $PVK$ に上述した量の酸化亜鉛を組合せることにより初期帯電表面電位の増加と、感度の著しい向上とがもたらされる。

光導電性酸化亜鉛の感度係、酸化亜鉛粒子の粒径に關係することが知られており、光導電性酸化亜鉛を樹脂バインダー中に分散させて成る感光層の組合せには、粒径の大きいもの感度が高いと一般に言われている。本発明において、樹脂バインダー或いは $PVK$ と組合せて使用する光導電性酸化亜鉛としては、このように粒径の比較的大であるものでも、或いは粒径の微細なものでも使用

し得るが、むしろ使用の微細なもの、特に電子顕微鏡で測定した数平均粒径が0.2乃至2  $\mu\text{m}$ のものをを用いた方が感度及び均一性和表面電位に因して満足すべき結果が得られるようである。

酸化亜鉛として、未処理の酸化亜鉛を用いた積層感光板に、紫外線照射の光線に対して優れた感度を示す。

しかしながら、中間層用のポリビニルカルバゾール系光導電体中に分散される光導電性酸化亜鉛粒子に、予じめ色素増感剤を収着保持させるのみで、可視領域の光線に対して優れた感度を示す感光板が得られることを、本発明者等は見出した。この際、注意すべきことは、酸化亜鉛粒子に染料を収着保持せしめることが極めて重要であり、単に酸化亜鉛と色素増感剤とをポリビニルカルバゾール系光導電体中に分散させる場合には、可視部光線に対して感度のある感光板は到底得られないということである。

酸化亜鉛粒子に色素増感剤を収着させるには、この色素を、水、メタノールのような適当な溶媒

に溶解し、この溶液と酸化亜鉛粒子とを十分に接触させて酸化亜鉛粒子に色素を吸着させ、然後に溶媒を除去乃至蒸発させるのがよい。

かかる色素増感剤としては、例えばフルオレゼン、エオン、ローズベンガルの如きフタレイン染料；マラカイトグリーン、メチルグリーン、ブリリアントグリーンの如き塩基性染料；クリプトシアニン、ピアシアノールの如きシアニン染料；フェノールレッド、ブロムフェノールブルーの如きフェノールスルホンフタレイン染料；オクタブロムフェノールフルボンフタレイン、オクタヨードフェノールスルホンフタレインの如きオクタハロゲンフェノールスルホンフタレイン染料；スルホンフルオレッゼ染料等の1種又は2種以上の組合せを挙げることができ、これらは光導電性酸化亜鉛100重量部当たり0.05乃至1重量部、特に0.1乃至0.4重量部の量で使用される。

下層層用のバインダーとしては、それ自体公知の高分子バインダー、特に電気絶縁性のバインダーの任意のものを使用し得る。かかるバインダ

ーとしては、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、アクリル酸/メタクリル酸エステル共重合体、アクリル酸/スチレン共重合体、無水マレイン酸/スチレン/メタクリル酸エステル共重合体等のアクリル樹脂；ポリスチレン、ポリメチルスチレン等のビニル芳香族系重合体；塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体部分ケン化物乃至部分ケン化アセタール化物、塩化ビニル/酢酸ビニル/無水マレイン酸共重合体等の塩化ビニル樹脂；ポリ酢酸ビニル等のビニルエステル重合体；スチレン/ブタジエン共重合体、アクリルニトリル/スチレン/ブタジエン共重合体の如きブタジエン共重合体；エチレン/酢酸ビニル共重合体、エチレン/アクリル酸共重合体、アクリノマー等のオレフィン樹脂；エチレン/ブチレン-テフタレート/イソフタレートの如きポリエステル樹脂；ポリアミド又はコポリアミド樹脂；ポリカーボネート；アルキド樹脂；不飽和ポリエステル樹脂；アクリルウレタン等のウレタン樹脂；エポキシ樹脂；フ

エノール-ホルムアルデヒド樹脂；尿素-ホルムアルデヒド樹脂；キシレン樹脂；メラミン-ホルムアルデヒド樹脂；等の1種又は2種以上の組合せを挙げることができる。用いるバインダーは一般に $1 \times 10^{11} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の電気（体積固有）抵抗を有していることが望ましい。

本発明において、表面層や中間層の形成に使用するポリビニルカルバゾール系光導電体としては、前述したPVKの他、ポリ-N-アルリルカルバゾール、ポリ-N-プロペニルカルバゾール、ポリ-N-(2- $\alpha$ -ビニルベンジルエチル)-カルバゾール、ポリ-N-アクリルカルバゾール、或いはこれらの誘導体、例えばニトロ基、ハロゲン原子、メチル基、エチル基等の置換体を挙げることができる。これらのポリビニルカルバゾール系光導電体の分子量は、一般にフィルムを形成するに足る範囲内であればよい。

表面層や中間層の密着性を向上させ、或いは感光層そのものの機械的強度を増大させる目的で、それ自体光導電性を有しないバインダー、例えば

ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、キシレン樹脂、アクリル樹脂、ステレン-ブタジエン共重合体等を用いることができ、これらのバインダーは、前述したPVA系光導電体100重量部当たり0.1乃至50重量部、特に10乃至80重量部の量で使用し得る。

また、感光層表面の表面平滑性を向上させるために、ポリジメチルシロキサン等のレベリング剤を、PVA系光導電体100重量部当たり0.005乃至5重量部の量で使用してもよい。

導電性液体としては、アルミニウム、銅、鉛、ブリキ等の金属箔や板を、シート状にはドラム状にしたものが使用され、またこれらの金属を二酸化亜鉛ポリエステルフィルム等のフィルム基体やガラス等に真空蒸着、スパッタリング、無電解メッキ等の手法で施したもので、ネサ(NESA)ガラス等が使用される。

本発明の感光板は、高分子バインダーの有機溶媒溶液中に酸化重合を分散した下塗り層用被覆組

成物、PVA系光導電体の有機溶媒溶液中に酸化重合を分散した中間層用被覆組成物及びPVA系光導電体の有機溶媒溶液から成る上塗り層用被覆組成物を調製し、導電性基質上にこれらの組成物を塗布し、焼付ける工程を順次行うことにより容易に得られる。

この場合、中間層被覆用組成物は、予め形成された下塗り層の樹脂バインダーを実質上再溶解しないように、樹脂バインダーの種類を過ぐことか感光層の電子写真的特性の点で適ましい。かかる見地から、下塗り層バインダーとして、塩化ビニル-酢酸ビニル-エチレン系不飽和カルボン酸乃至はその無水物の共重合体が、PVA用の樹脂としてはクロロベンゼン/トルエンが好ましい。

本発明の積層感光体において、下塗り層(プロフッキング層)は、厚くなるにつれて初期表面電位及び感度が向上する傾向があるので、2μ以上、特に10μ以上、最も好適には12〜80μの厚みをおくのが好ましい。一方、中間層(キャリア発生層)は、厚くなるにつれて、初期表面電位

及び感度が低下する傾向があるので、10μ以下、特に6μ以下、最も好適には0.1乃至2μの厚みの厚みをおくのが好ましい。表面層(電荷輸送層)は0.5μ以上あれば十分初期表面電位と感度とが得られ、1乃至8μの範囲の厚みをおくのが好ましい。

本発明を次の例で説明する。

#### 実施例

プロフッキング層と電荷発生層に於けるそれぞれの酸化重合添加量についてテストを行った。但し電荷輸送層については一定とした。

まず、プロフッキング層に於ける樹脂と酸化重合の割合についてテストした。プロフッキング層として超導剤用樹脂Slec M(塩ビ-酢ビ-マレイン酸共重合体、横水化学工業株式会社製)の10%テトラヒドロフラン溶液10gに対し酸化重合-SOX-500(正同化学工業製)を無添加、1g、2.5g、5g、7.5g、10gについて行った。溶剤としてテトラヒドロフランを適量添加し、電荷分散を1分間行った。そしてこの調製液を

無電として、500μ硬質ALに乾燥厚10μとなる様に塗布し100℃で20分間乾燥を行った。そして、このプロフッキング層上に、酸化重合SOX-500、10gと色素としてローズベンガル80μと酢酸メタノール40gを良く攪拌し酸化重合に色素を溶解させ80℃で24時間乾燥処理した。酸化重合5gとトルエン4gとモノクロロベンゼン6gを室温で攪拌より攪拌し、PVAの10%モノクロロベンゼン溶液10gを加え攪拌し、この溶液を乾燥厚約1μとなる様に塗布し100℃で10分間乾燥を行い電荷発生層を設けた。さらにその層上に電荷輸送層として、PVA1gとモノクロロベンゼン8gとトルエン8gを攪拌させたものを乾燥厚約2μとなる様に塗布し100℃で20分間乾燥を行った。この様に作られた感光板を24時間暗所に放置後、帯電特性を測定した。測定機は川口電機製、静電写真読取装置SP428を使用し加圧電圧(-)6kV、曝光光としてタングステンランプ10kuxの強度で行った。この初期電位は露光直前の表面電位を求め、平

減衰光量は、初期電位が半分になるまでの時間(sec)と強度(lux)の積で表わした。次に上記テストの結果を表1に示した。

表 1

ブロッキング層に於ける酸化亜鉛添加量変化による電導特性

亜鉛1gに対する酸化亜鉛重量(g)	初期電位(V)	半減期光量(lux·sec)
0	825	45
1.0	850	40
2.5	420	20
5.0	580	10
7.5	515	8
10.0	460	6

上記表1より結着剤に対して酸化亜鉛が多くなると光感度は速くなりまた表面電位に関しては、結着剤1gに対して5gの場合が最も高くなった。

次に電荷発生層に於けるPVKと酸化亜鉛の割合についてテストした。ブロッキング層については前記テストの亜鉛1gに対して酸化亜鉛5gの条件にて同様にA4基板に塗布した。そして電荷

発生層についてはPVK10%モノクロルベンゼン溶液10gに対して前記、色素吸着酸化亜鉛1g、2.5g、5g、7.5g、10gに対してテストを行った。分散方法、塗工法等に関しては前記電荷発生層形成の場合と同様の条件で行った。さらに電荷輸送層については、前記電荷輸送層形成の条件と全く同様に行った。次にその結果を表2に示した。

表 2

電荷発生層に於ける色素吸着酸化亜鉛添加量変化による電導特性

PVK1gに対する酸化亜鉛重量(g)	初期電位(V)	半減期光量(lux·sec)
1.0	545	19.0
2.5	590	8.5
5.0	520	6.5
7.5	620	7.0
10.0	580	7.0

上記表2より感度に関してはPVK1gに対して、色素吸着酸化亜鉛2.5g添加により感度に高感度

となつた。また、表面電位に関しては、5g～7.5gで最高値となつた。

以上の結果よりブロッキング層に関しては結着剤1gに対して4～10gが好ましく、電荷発生層に関してはPVK1g当たり色素吸着酸化亜鉛2g～10gが良好であった。一方比較としてブロッキング層を設けない場合の電荷発生層と電荷輸送層の2層について上記と同条件でテストした結果を表3に示した。

表 3

2層に於ける電荷発生層中の色素吸着酸化亜鉛添加量変化による電導特性

PVK1gに対する酸化亜鉛重量(g)	初期電位(V)	半減期光量(lux·sec)
1.0	170	160
2.5	140	56
5.0	145	28
7.5	125	24
10.0	100	28

上記表3よりブロッキング層を設けなかつた場合は表面電位が低く、また光感度も低感に終わった。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の有機感光素子の断面図であり、1は導電性基板、2は下塗り層、3は中間層、4は上塗り層を大々示す。

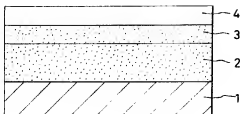
特許出願人 三和工業株式会社

代理人 井理士 鈴木 他 男

昭和56年2月12日

特許庁長官 島田 幸樹 殿

第1図



## 1. 事件の表示

特願昭55-28584号

## 2. 発明の名称

積層感光体

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪市東区玉造1丁目2番28号

名称 (615) 三田工業株式会社

## 4. 代理人 〒105

住所 東京都港区芝区1丁目5番7号 愛宕山弁護士ビル

氏名 (6718) 弁護士 鈴木 郁 男

電話 (436) 3 5 2 7

## 5. 補正命令の日付

なし

## 6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の項

## 7. 補正の内容

- (1) 明細書第5頁6行に、「lux-sec」とあるを、「lux・sec」と訂正する。
- (2) 全第8頁10乃至11行に、「オクタブロムフェノールフルフオンフタレイン」とあるを、「オクタブロムフェノールスルフオンフタレイン」と訂正する。
- (3) 全第8頁14行に、「スルフオンフルオレッセ」とあるを、「スルフオンフルオレッセン」と訂正する。
- (4) 全第10頁9乃至10行に、「ポリN-アールカルバゾール」とあるを、「ポリN-アールカルバゾール」と訂正する。
- (5) 全第14頁3乃至4行に、「SOX-500」とあるを、「(SOX-500)」と訂正する。
- (6) 全第14頁下から2行及び第15頁2行に夫々「lux」とあるを、「lux」と訂正する。
- (7) 全第15頁第1表右上欄に「lux・sec」とあるを、「lux・sec」と訂正する。
- (8) 全第16頁第2表右上欄及び第17頁第3表右上欄に夫々「Lux・Sec」とあるを、

「lux・sec」とそれぞれ訂正する。

以上